

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09248460 A**

(43) Date of publication of application: **22 . 09 . 97**

(51) Int. Cl

**B01J 23/88  
C10G 65/04  
// C10G 45/06  
C10G 45/08**

(21) Application number: **08084510**

(71) Applicant: **JAPAN ENERGY CORP**

(22) Date of filing: **14 . 03 . 96**

(72) Inventor: **IMAGISHI TATEO**

**(54) CATALYST FOR HYDROGENATING TREATMENT  
OF HEAVY OIL AND HYDROGENATING  
TREATMENT METHOD**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydrogenating treatment catalyst removing a metal component incapable of being sufficiently removed by a metal removing catalyst being a guard catalyst of a front stage having high hydrogenating purifying or decomposing activity such as desulfurization or denitrification, extending the life of a catalyst excellent in hydrogenating refining and lightening function of a rear stage, capable of increasing the treatment quantity of heavy

oil and capable of being used between the front and rear stages.

SOLUTION: This hydrogenating treatment catalyst of heavy oil is obtained by supporting 5-12wt.% of group VI elements and 0.5-5wt.% of group VIII elements on an alumina carrier containing 2-10wt.% of zinc oxide and is characterized by that a central pore diameter measured by a nitrogen absorbing and desorbing method is 120-140 $\text{\AA}$ , and the vol. occupied by pores with a central pore diameter of  $\pm 10\text{\AA}$ ; in the vol. occupied by pores with a diameter of 20-600 $\text{\AA}$ ; is at least 25%.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 2 4 8 4 6 0

(43) 公開日 平成 9 年 ( 1 9 9 7 ) 9 月 2 2 日

(51) Int. Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B01J 23/88			B01J 23/88	Z
C10G 65/04		9547-4H	C10G 65/04	
// C10G 45/06		9547-4H	45/06	A
45/08		9547-4H	45/08	A

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平 8 - 3 4 5 1 0

(22) 出願日 平成 8 年 ( 1 9 9 6 ) 3 月 1 4 日

(71) 出願人 0 0 0 2 3 1 1 0 9

株式会社ジャパンエナジー

東京都港区虎ノ門二丁目 1 0 番 1 号

(72) 発明者 今岸 健郎

埼玉県戸田市新曽南三丁目 1 7 番 3 5 号

株式会社ジャパンエナジー内

(74) 代理人 弁理士 並川 啓志

(54) 【発明の名称】 重質油の水素化処理用触媒および水素化処理方法

(57) 【要約】

【課題】 前段のガード触媒である脱メタル触媒で十分脱メタルできないメタル分を除去するとともに、かつ高い、脱硫、脱窒素等の水素化精製や水素化分解活性を有し、後段の水素化精製、軽質化機能に優れた触媒の寿命を延ばすとともに、重質油の処理量の増加を図ることができる前記前段と後段との間に用いることができる水素化処理用触媒を提供すること。

【解決手段】 酸化亜鉛を 2 ～ 1 0 重量% 含むアルミナ担体に周期律表第 VI 族元素を 5 ～ 1 2 重量%、第 VIII 族元素を 0. 5 ～ 5 重量% の範囲で担持し、かつ窒素吸脱着法により測定した中央細孔直径が 1 2 0 ～ 1 4 0 Å であって、直径が 2 0 ～ 6 0 0 Å の範囲にある細孔が占める容積のうち中央細孔直径 ± 1 0 Å の範囲にある細孔が占める容積が少なくとも 2 5 % からなる重質油の水素化処理用触媒。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化亜鉛を 2 ～ 1 0 重量 % 以上含むアルミナ担体に周期律表第 VI 族元素を 5 ～ 1 2 重量 %、第 VII 族元素を 0.5 ～ 5 重量 % の範囲で担持し、かつ窒素吸脱着法により測定した中央細孔直径が 1 2 0 ～ 1 4 0 Å であって、直径が 2 0 ～ 6 0 0 Å の範囲にある細孔が占める容積のうち中央細孔直径 ± 1 0 Å の範囲にある細孔が占める容積が少なくとも 2 5 % からなることを特徴とする重質油の水素化処理用触媒。

【請求項 2】 重質油を触媒の存在下に水素化処理する方法において、前記触媒として、第 1 段に、担体に周期律表第 VI 族元素を 1 ～ 1 0 重量 % の範囲で担持し、かつ窒素吸脱着法により測定した中央細孔直径が 1 2 0 ～ 1 9 0 Å である触媒を触媒全体の 2 0 ～ 4 0 重量 % 用い、第 2 段に、上記請求項 1 に記載の触媒を触媒全体の 2 5 ～ 4 5 重量 % 用い、第 3 段に、担体に周期律表第 VI 族元素を 5 ～ 2 0 重量 %、第 VII 族元素を 1 ～ 5 重量 % の範囲で担持し、かつ窒素吸脱着法により測定した中央細孔直径が 8 5 ～ 1 0 5 Å である触媒を触媒全体の 2 5 ～ 4 5 重量 % 用いることを特徴とする重質油の水素化処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】 本発明は、バナジウム、ニッケル、鉄等の金属分を含有した重質油の水素化処理用触媒およびこの触媒を用いる重質油の水素化処理方法に関する。

## 【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 製油所においては、重質油を、水素化脱硫、水素化脱窒素、水素化分解などの水素化精製、軽質化処理を行うことにより付加価値の高い燃料油を得ている。このような水素化精製、軽質化処理は、触媒の存在下に行われるが、重質油中に含まれるバナジウム、ニッケル、鉄等の金属分は、水素化処理の際に、触媒の活性点上に堆積し触媒を失活させる。原油の常圧蒸留残油や減圧蒸留残油等、金属分が高濃度で含まれる重質油を水素化処理すると触媒劣化が著しくなり、触媒交換のための費用が膨大となる。このため、一般に、脱金属機能を有するが、水素化精製、軽質化機能が抑制された、いわゆる脱金属触媒をガード触媒として、前段に充填し、触媒活性を劣化させる金属分を予め除去した後、水素化精製、軽質化機能に優れた触媒で、所望の精製、軽質化を行い、長時間にわたって、安定運転ができるようにしている。

【 0 0 0 3 】 この脱金属触媒を用いた脱金属反応では、取り除かれた原料油中の金属分が触媒細孔内に堆積し、新たな原料油の細孔内への拡散が妨げられる。このため、細孔の入口付近の閉塞を防止するために大きな細孔径を、また、細孔内部の堆積による失活を防ぐために大きい細孔容量を有する触媒が用いられている。

【 0 0 0 4 】 最近、処理原油の劣質化による金属含有量の増大や水素化脱硫、水素化脱窒素、水素化分解等の触媒の性能向上による運転期間の延長や運転条件の過酷化によって、金属除去能力のさらなる向上が求められ、原料となる重質油の量も増え、処理量の増加に対処できる水素化処理方法が求められていた。

【 0 0 0 5 】 しかしながら、より重質な、とりわけ金属分の多い原料油を処理する場合に、前段触媒の改良によってのみ対応しようとすれば触媒の細孔径および細孔容積を大きくし、脱金属活性および脱金属量を増大する必要が生じてくる。このためには中央細孔径や細孔容積の大きな触媒が必要になってくるが、かかる触媒は、実用上機械的強度が不足し、触媒の充填時あるいは反応中に触媒が粉化し、反応器中の差圧を上昇させ、装置の運転を中止せざるを得ない事態が生じるという問題があった。

## 【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】 すなわち、本発明は、上記課題を解決するもので、前段のガード触媒である脱金属触媒で十分脱金属できない金属分を除去するとともに、かつ高い、脱硫、脱窒素等の水素化精製や水素化分解活性を有し、後段の水素化精製、軽質化機能に優れた触媒の寿命を延ばすとともに、重質油の処理量の増加を図ることができる前記前段と後段との間に用いることができる水素化処理用触媒、および劣質な重質油の処理量の増加に対処するための水素化処理方法を提供することを目的とするものである。

## 【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】 本発明は、酸化亜鉛を 2 ～ 1 0 重量 % 含むアルミナ担体に周期律表第 VI 族元素を 5 ～ 1 2 重量 %、第 VII 族元素を 0.5 ～ 5 重量 % の範囲で担持し、かつ窒素吸脱着法により測定した中央細孔直径が 1 2 0 ～ 1 4 0 Å であって、直径が 2 0 ～ 6 0 0 Å の範囲にある細孔が占める容積のうち中央細孔直径 ± 1 0 Å の範囲にある細孔が占める容積が少なくとも 2 5 % からなる重質油の水素化処理用触媒である。

【 0 0 0 8 】 また、他の本発明は、第 1 段に、担体に周期律表第 VI 族元素を 1 ～ 1 0 重量 % の範囲で担持し、かつ窒素吸脱着法により測定した中央細孔直径が 1 2 0 ～ 1 9 0 Å である触媒を触媒全体の 2 0 ～ 4 0 重量 % 用い、第 2 段に、前記水素化処理用触媒を触媒全体の 2 5 ～ 4 5 重量 % 用い、第 3 段に、担体に周期律表第 VI 族元素を 5 ～ 2 0 重量 %、第 VII 族元素を 1 ～ 5 重量 % の範囲で担持し、かつ窒素吸脱着法により測定した中央細孔直径が 8 5 ～ 1 0 5 Å である触媒を触媒全体の 2 5 ～ 4 5 重量 % 用いることからなる重質油の水素化処理方法である。

【 0 0 0 9 】 上記本発明にいう窒素吸脱着法とは、窒素ガスを、加熱、減圧した触媒に物理吸着させ、相対圧 0.05 ～ 0.30 の範囲の 3 点の相対圧から平衡吸着量

を求め、BET式から比表面積を、また圧力を下げて窒素ガスを脱離させた際の脱離等温線からBJH法を用いて細孔容積、中央細孔径を算出する方法である。

#### 【 0 0 1 0 】

【発明の実施の形態】本発明の重質油の水素化処理用触媒は、酸化亜鉛を2～10重量%含むアルミナ担体を用いるが、アルミナに酸化亜鉛を2重量%以上加えることにより、細孔径の分布を大きい方にシフトさせても触媒の強度が低下しなくなる。なお、酸化亜鉛を10重量%以上加えると水素化精製、軽質化機能についての活性が

【 0 0 1 1 】この酸化亜鉛を2～10重量%含むアルミナ担体は、亜鉛原料をアルミナ原料と混合し、好ましくは、これらの原料の乾燥基準で、5～15重量%の硝酸等の解膠剤を加え、適量の水の存在下、好ましくは、乾燥状態（130℃、6時間）で、混練生成物（ドウ）重量の48～58%の範囲になるような水分量で、混練し、得られたドウを、押出、または射出成形してペレット状の成型物として得、80～200℃温度、10分～12時間乾燥し、続いて、600～850℃の温度、3

【 0 0 1 2 】この場合、亜鉛原料として多種多様のもの、具体的には、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、鉛、さらに各種の亜鉛塩、例えば、硝酸亜鉛、炭酸亜鉛、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛、シュウ酸亜鉛、塩化亜鉛等を用いることができる。これらの中でも、酸化亜鉛が好適である。酸化亜鉛は市販品でも、他の亜鉛化合物から加水分解、乾燥、焼成を経て製造したものでも良い。なお、これらの亜鉛原料は、1種で用いても、あるいは2種以上を混合して用いても良い。

【 0 0 1 3 】一方、アルミナ原料としては、従来のアルミナ担体やシリカアルミナ、その他アルミナ系の触媒の調製に用いられる多くの種類のアルミナが使用可能である。具体的には、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、アルミナ類（例えば、水和アルミナ、アルミナゾル等）、アルミニウムアルコキシド、アルミン酸ナトリウム等を用いることができるが、これらの中でも、アルミナ類が好適であり、特に水和アルミナが好適である。水和アルミナは市販品でも、他のアルミニウム化合物から加水分解、乾燥を経て製造したものでも良い。なお、これらのアルミナ原料は、1種で用いても、あるいは2種以上を混合して用いても良い。

【 0 0 1 4 】なお、このアルミナ担体には、上記酸化亜鉛以外にも、シリカ、マグネシア、カルシア、チタニア等の無機酸化物が5重量%以下であれば含まれていても、特に支障はない。

【 0 0 1 5 】本発明の触媒は、上記のアルミナ担体に周期律表第VI族元素を5～12重量%、第VIII族元素を0.5～5重量%の範囲で担持したものであるが、この場合の第VI族元素としては、モリブデン、タングステン

が好適で、第VIII族元素としては、コバルト、ニッケル、鉄が好適に用いられる。これらの元素は、1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。第VI族元素が5重量%以下では、また第VIII族元素が0.5重量%以下では、触媒の水素化機能に対する活性が十分に発揮されず、また第VI族元素を12重量%以上、また第VIII族元素を5重量%以上担持しても、担持量の増加に比して前記活性は向上せず、経済的でない。

【 0 0 1 6 】これらの元素の担持方法については、特に制限は無く、通常用いられる含浸法、例えば、pore-filling法、加熱含浸法、真空含浸法等、浸漬法、混練法等の公知の手法を用いて担持できる。元素を担持した後、80～200℃の温度、10分～12時間乾燥し、400～600℃で、好ましくは450～550℃の温度で、15分～10時間焼成することにより触媒とすることができる。

【 0 0 1 7 】本発明の触媒は、特に、窒素吸脱着法により測定した中央細孔直径が120～140Åであって、直径が20～600Åの範囲にある細孔が占める容積のうち中央細孔直径±10Åの範囲にある細孔が占める容積が少なくとも25%としたものである。中央細孔直径が120Å以下であると、脱メタル活性が低く、また、140Å以上であると、脱硫、脱窒素活性が十分でなくなる。また、直径が20～600Åの範囲にある細孔が占める容積のうち中央細孔直径±10Åの範囲にある細孔が占める容積が25%以下であれば、脱硫、脱窒素活性が低くなる。

【 0 0 1 8 】このような細孔分布を有する触媒は、特に、アルミナ担体の製造において、混練工程で、水分量、温度、時間、混練応力のかけ方等を調整することにより、調製することができる。

【 0 0 1 9 】上記の本発明の水素化処理用触媒は、高いメタル活性を有するとともに、かつ高い、脱硫、脱窒素等の水素化精製や水素化分解活性を有するため、重質油の脱メタルとともに、脱硫、脱窒素等の水素化精製あるいは軽質化のための水素化処理用触媒として有用なものである。なお、この水素化処理用触媒は、反応温度が300～500℃、好ましくは350～450℃、反応圧力が、水素圧として20～250kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは50～200kg/cm<sup>2</sup>、液空間速度（LHSV）が0.05～7hr<sup>-1</sup>、好ましくは0.1～2hr<sup>-1</sup>、水素ガスと原料油の供給割合（H<sub>2</sub>/Oil）が300～3000Nm<sup>3</sup>/kl、好ましくは500～1500Nm<sup>3</sup>/klで使用する事が好適である。

【 0 0 2 0 】一方、本発明の触媒は、水素化脱メタル触媒と一般に用いられている脱硫、脱窒素等の水素化精製触媒や水素化分解触媒との間に用いることにより、劣質な重質油の処理量の増加を図ることができる。

【 0 0 2 1 】特に、この場合、水素化脱メタル触媒として、担体に周期律表第VI族元素を1～10重量%の範囲

で担持し、かつ窒素吸脱着法により測定した中央細孔直径が120~190Åである触媒、特に、そのうちでも、直径が20~600Åの範囲にある細孔が占める容積のうち170~190Åの範囲にある細孔が占める容積が5~15%からなる触媒を用いると本発明の効果がより顕著に生じる。

【0022】この場合の担体としては、アルミナ、あるいはアルミナに、シリカ、マグネシア、酸化亜鉛等を5重量%以下添加した原料を、前述したと同様に硝酸等の解膠剤を加え、適量の水の存在下、好ましくは、乾燥状態(130℃、6時間)で、混練生成物(ドウ)重量の48~58%の範囲になるような水分量で混練し、得られたドウを、押出、または射出成形してペレット状の成型物として得、80~200℃温度、10分~12時間乾燥し、続いて、600~850℃の温度、30~180分焼成する。この場合、主として、混練条件を調整することにより、最終触媒の細孔分布が上述した中央細孔直径を120~190Å、直径が20~600Åの範囲にある細孔が占める容積のうち170~190Åの範囲にある細孔が占める容積を5~15%とすることができる。

【0023】また、この担体上に担持される周期律表第VI族元素は、特に、モリブデンが好ましい。

【0024】この触媒は、この周期律表第VI族元素以外に、さらに第VIII族元素、特に、ニッケル、コバルト、鉄等を3重量%以下、さらにはリンを5重量%以下、担持したものをを用いてもよい。

【0025】また、後段に用いる脱硫、脱窒素等の水素化精製触媒として、担体に周期律表第VI族元素を5~20重量%、第VIII族元素を1~5重量%の範囲で担持し、かつ窒素吸脱着法により測定した中央細孔直径が85~105Åであり、特に、直径が20~600Åの範囲にある細孔が占める容積のうち85~105Åの範囲にある細孔が占める容積が30~50%からなる触媒を用いると本発明の効果がより顕著に生じる。

【0026】この場合の触媒も上記と同様にして得られ、混練条件を調整することにより、最終触媒の細孔分布が上述した中央細孔直径を85~105Å、直径が20~600Åの範囲にある細孔が占める容積のうち85~105Åの範囲にある細孔が占める容積を30~50%とすることができる。

【0027】この担体上に担持される周期律表第VI族元素は、特に、モリブデンが、また第VIII族元素は、特に、ニッケル、コバルトが好ましい。この触媒は、この周期律表第VI族元素、第VIII族元素以外にも、さらにリンを5重量%以下、担持したものをを用いてもよい。

【0028】これらの触媒は、反応塔に、第1段として、上記水素化脱メタル触媒を触媒全体の20~40重量%用い、第2段として、本発明の水素化処理用触媒を触媒全体の25~45重量%用い、第3段として、上記

水素化精製触媒を触媒全体の25~45重量%充填して用いると良い。

【0029】この場合の反応条件は、反応温度が300~500℃、好ましくは350~450℃、反応圧力が水素圧として20~250kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは50~200kg/cm<sup>2</sup>、液空間速度(LHSV)が0.05~7hr<sup>-1</sup>、好ましくは0.1~2hr<sup>-1</sup>、水素ガスと原料油の供給割合(H<sub>2</sub>/Oil)が300~3000Nm<sup>3</sup>/kl、好ましくは500~1500Nm<sup>3</sup>/klの範囲から適宜選定するとよい。なお、上記第1~3段の各触媒床間では、反応条件を同じとしても、例えば、反応温度等を、違えてもよい。

【0030】

【実施例】以下に本発明の実施例を示し、本発明を具体的に説明する。しかし、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0031】(実施例1)

【触媒調製】アルミナとして70~80重量%を含む水とアルミナ2kgに、6.1重量%濃度の硝酸31.9gに酸化亜鉛粉末93.4gを加えて純水で希釈して液量を11とした溶液を添加し、混練機により、混練状態を見ながら純水を、全量で1.21添加しながら、2時間混練を行なった。得られた混練物を押出成形機により、直径1mmの円柱状に成形し、130℃で10時間乾燥した後、ロータリーキルンにより、800℃で、1時間焼成して、酸化亜鉛を含むアルミナ担体を得た。このアルミナ担体は、亜鉛として5重量%含んでいた。

【0032】上記担体160gに、モリブデン酸水溶液(モリブデン酸アンモニウム6水和物27.65gを担体160gの吸水量に相当する水に溶解して調製)をスプレー法で含浸させた後、130℃で20時間乾燥し、硝酸ニッケル水溶液(硝酸ニッケル6水和物20.47gを乾燥担体の吸水量に相当する水に溶解して調製)をスプレー法で含浸させた後、130℃で20時間乾燥し、さらに500℃で30分焼成することによりモリブデンをMoO<sub>3</sub>として12重量%およびニッケルをNiOとして2.8重量%担持した。

【0033】上記触媒の比表面積、細孔容量、細孔分布を窒素吸脱着法(マイクロメリテック社製、ASAP2400)により測定し、BET法およびBJH法を用いることにより算出した。また、触媒の機械的強度の指標として、SCS(Side Crushing Strength:側面破壊強度)を、富山産業社製錠剤破壊強度測定器を用いて測定した。これらの結果を表1に示した。

【0034】

【表1】

	実施例 1	比較例 1
比表面積(m <sup>2</sup> /g)	1 6 3	2 2 6
細孔容量(cc/g)	0.5 9 9	0.5 9 3
中央細孔直径(Å)	1 2 7	9 1
細孔分布(%)		
20~ 85 Å	1 0	3 7
85~105 Å	1 3	3 6
105~120 Å	1 3	2 6
120~140 Å	3 8	1
140~600 Å	2 6	1
S C S (kgf)	3. 1	2. 7

【0035】〔性能評価〕流通式固定床高压反応装置を用い、原料油として中東系常圧蒸留残油と減圧蒸留残油の重量等量混合油で、表2に示した性状を有する油を用いて性能評価を行った。

【0036】

〔表2〕

比 重(15/4℃)	1.0157
動粘度(100℃)	736.9cSt
硫黄分	4.93wt%
窒素分	3600ppm
バナジウム分	140ppm
ニッケル分	47ppm
残留炭素	18.8wt%
アスファルテン	7.88wt%

【0037】反応器の上段に、アルミナ担体にモリブデンをMoO<sub>3</sub>として4重量%担持し、表3に示した窒素吸脱着法による細孔分布を有する触媒を25.4g、中段に上記触媒を36.1g、下段にアルミナ担体にモリブデンをMoO<sub>3</sub>として15重量%、ニッケルをNiOとして3.8重量%、リンをP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>として6.9重量%担持し、表3に示した窒素吸脱着法による細孔分布を有する触媒を54.1g 40 充填し、反応温度は上段、中段は370~390℃、下段は中段に対し、常に、20℃高い温度で、液空間速度(LHSV)0.5hr<sup>-1</sup>、水素圧140kg/cm<sup>2</sup>、水素/オイル比670l/lで反応試験を行った。

【0038】

〔表3〕

	上段触媒	下段触媒
比表面積(m <sup>2</sup> /g)	1 8 5	1 6 6
細孔容量(cc/g)	0.8 8 4	0.4 5 4
中央細孔直径(Å)	1 8 2	9 6
細孔分布(%)		
20~ 85 Å	6	2 9
85~105 Å	7	4 0
105~170 Å	3 3	3 0
170~190 Å	7	0. 6
190~600 Å	4 6	0. 6

【0039】中段触媒と下段触媒との間及び下段触媒の後で、一定時間ごとに生成油をサンプリングし、硫黄分およびメタル分を測定し、脱硫、脱メタルの反応速度を求めた。この結果を図1~4に実線で示した。図1及び図2は上段と中段の触媒による生成油、すなわち中段触媒と下段触媒との間でサンプリングした生成油で、図1が脱硫の反応速度の経時変化、図2が脱メタルの反応速度の経時変化を、また図3及び図4は、上段、中段及び下段の触媒による生成油、すなわち下段触媒の後でサンプリングした生成油で、図3が脱硫の反応速度の経時変化、図4が脱メタルの反応速度の経時変化を示したものである。

【0040】（比較例1）実施例1の中段触媒として、 30 表1の比較例1に示した物性を有する触媒を、実施例1の〔性能評価〕の中段の触媒に代え、他は実施例1と全く同様の方法で試験した。これらの結果を図1~4中に、破線で示した。

【0041】図1から、本発明の触媒を用いると、反応当初は脱硫活性がやや活性が低い、反応時間2000時間の反応中期で逆転しており、脱メタル活性が向上し、堆積メタル量が多くてもなお失活しないことが分かる。

【0042】図2から、本発明の触媒は、脱メタル活性が反応中、つねに高く、また多量のメタルが堆積してもなお高い脱メタル活性を維持していることが分かる。

【0043】図3から、本発明の触媒を中段触媒として用いると、反応前期で、前段、中段触媒での脱硫活性が図1に示したように低いにもかかわらず、脱メタルがより高いレベルで行われて、後段触媒での脱硫が進行しやすくなっている、前段、中段、後段触媒のトータルでの脱硫活性が高くなっていることがわかる。また、反応中期以降は、中段触媒の脱メタル活性が維持されているので、トータルでの脱硫活性を高いレベルで維持していることが分かる。 50

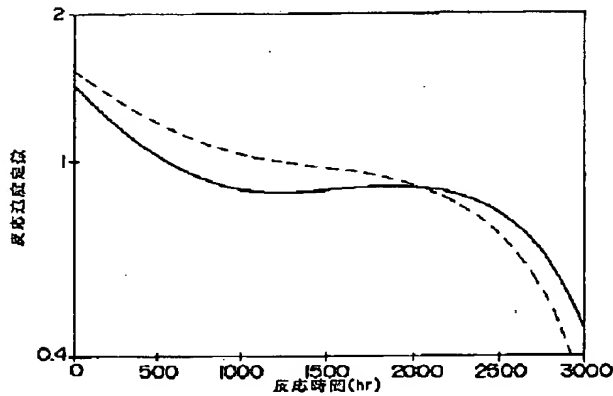
【0044】図4から、本発明の触媒を用いると、前段、中段、後段触媒のトータルとしても、脱メタル活性が反応中、つねに高く維持できることが分かる。

【0045】

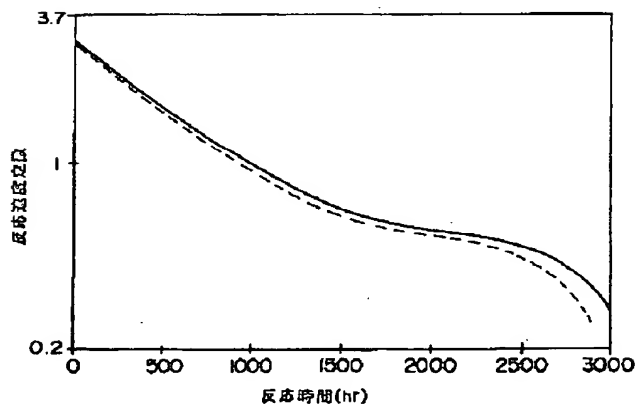
【発明の効果】本発明の触媒は、メタル分を有効に除去するとともに、かつ高い、脱硫、脱窒素等の水素化精製や水素化分解活性を有し、後段の水素化精製、軽質化機能に優れた触媒の寿命を延ばすとともに、重質油の処理量の増加を図ることができるという格別の効果を奏する。また、本発明の水素化処理方法は、劣質な重質油の

【図面の簡単な説明】

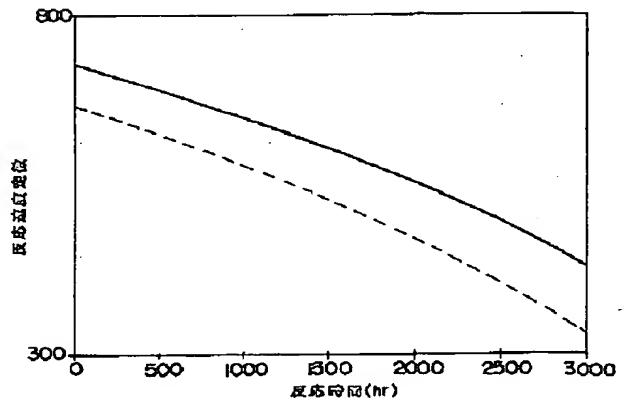
【図1】



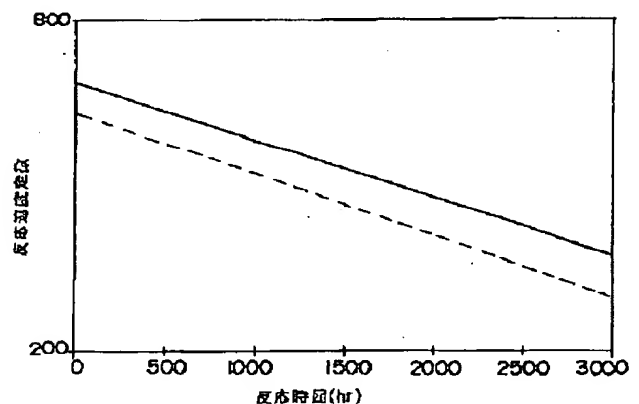
【図3】



【図2】



【図4】



【手続補正書】

【提出日】平成8年5月8日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】上記担体160gに、モリブデン酸水溶液

【図1】実施例及び比較例における上段と中段の触媒による生成油の脱硫の反応速度の経時変化を示す図である。実線は実施例、破線は比較例を示す。

【図2】実施例及び比較例における上段と中段の触媒による生成油の脱メタルの反応速度の経時変化を示す図である。実線は実施例、破線は比較例を示す。

【図3】実施例及び比較例における上段、中段及び下段の触媒による生成油の脱硫の反応速度の経時変化を示す図である。実線は実施例、破線は比較例を示す。

【図4】実施例及び比較例における上段、中段及び下段の触媒による生成油の脱メタルの反応速度の経時変化を示す図である。実線は実施例、破線は比較例を示す。

(モリブデン酸アンモニウム6水和物27.65gを担体160gの吸水量に相当する水に溶解して調製)をスプレー法で含浸させた後、130℃で20時間乾燥し、硝酸ニッケル水溶液(硝酸ニッケル6水和物20.47gを乾燥担体の吸水量に相当する水に溶解して調製)をスプレー法で含浸させた後、130℃で20時間乾燥し、さらに500℃で30分焼成することによりモリブ

デンを $\text{MoO}_3$ として12重量%およびニッケルを $\text{NiO}$ として2.8重量%担持した。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正内容】

【0037】反応器の上段に、アルミナ担体にモリブデンを $\text{MoO}_3$ として4重量%担持し、表3に示した窒素吸脱着法による細孔分布を有する触媒を25.4g、中

段に上記触媒を36.1g、下段にアルミナ担体にモリブデンを $\text{MoO}_3$ として15重量%、ニッケルを $\text{NiO}$ として3.8重量%、リンを $\text{P}_2\text{O}_5$ として6.9重量%担持し、表3に示した窒素吸脱着法による細孔分布を有する触媒を54.1g充填し、反応温度は上段、中段は370~390℃、下段は中段に対し、常に、20℃高い温度で、液空間速度(LHSV)0.5 $\text{hr}^{-1}$ 、水素圧140 $\text{kg}/\text{cm}^2$ 、水素/オイル比6701/lで反応試験を行った。